

## 촉매 공정의 배기가스 질소산화물 저감 성능에 미치는 오존주입의 영향

윤은영 · 목영선<sup>†</sup> · 신동남\* · 고동준\* · 김정태\*

제주대학교 청정화학공학과 · \*포항산업과학연구원 환경연구팀

(2005년 1월 3일 접수, 2005년 3월 9일 채택)

### Effect of Ozone Injection into Exhaust Gas on Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

Eun Young Yun · Young Sun Mok<sup>†</sup> · Dong Nam Shin\* · Dong Jun Koh\* · Kyong Tae Kim\*

Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National University

\*Environment Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology

**ABSTRACT** : The ozone injection method was proposed to improve the catalytic process for the removal of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). Nitric oxide (NO) in the exhaust gas was first oxidized to nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) by ozone produced by dielectric barrier discharge, and then the exhaust gas containing the mixture of NO and NO<sub>2</sub> was directed to the catalytic reactor where both NO and NO<sub>2</sub> were reduced to N<sub>2</sub> in the presence of ammonia as the reducing agent. A commercially available V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst was used as the catalytic reactor. The NO<sub>2</sub> content in the mixture of NO and NO<sub>2</sub> was changed by the amount of ozone added the exhaust gas. The effect of reaction temperature, initial NO<sub>x</sub> concentration, feed gas flow rate, and ammonia concentration on the removal of NO<sub>x</sub> at various NO<sub>2</sub> contents was examined and discussed. The increase in the content of NO<sub>2</sub> by the ozone injection remarkably improved the performance of the catalytic reactor, especially at low temperatures. The present ozone injection method appears to be promising for the improvement of the catalytic reduction of NO<sub>x</sub>.

**Key Words** : Catalytic Reduction, Nitrogen Oxides, Ozone Injection

**요약** : 본 연구에서는 촉매공정의 질소산화물 제거 성능을 향상시키기 위하여 배기가스에 오존을 주입하였다. 배기가스에 오존을 주입하면 배기가스에 포함되어 있는 NO의 일부가 NO<sub>2</sub>로 빠르게 산화되며, NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물은 촉매반응기에서 N<sub>2</sub>로 환원된다. 오존의 발생을 위해 유전체 장벽 방전 반응기가 사용되었고 촉매로는 상용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 사용되었다. 질소산화물의 환원제는 암모니아였다. 촉매반응기 전단의 NO<sub>2</sub> 함량은 오존 주입량에 의해 변화될 수 있었으며, NO<sub>2</sub> 함량 변화가 촉매의 질소산화물 저감 성능에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. NO<sub>2</sub> 함량이 촉매반응기의 성능에 미치는 영향은 다양한 조건에서 수행되었는데, 주요 변수로 선정된 것은 반응온도, 초기 NO<sub>x</sub> 농도, 암모니아 농도, 그리고 배기가스 유량이었다. 오존주입에 의한 NO<sub>2</sub> 함량 증가는 촉매공정의 질소산화물 제거 성능을 크게 향상시킬 수 있었으며, 이러한 성능 향상 효과는 반응온도가 낮을수록 두드러졌다. 본 연구의 오존 주입 방법은 기존 촉매 공정의 개선에 크게 유용할 것으로 판단된다.

**주제어** : 촉매 환원, 질소산화물, 오존 주입

### 1. 서 론

화석연료의 연소과정을 통해 배출되는 질소산화물 (NO<sub>x</sub>)은 산성비, 광화학 스모그, 호흡기 질환 등 많은 환경문제를 유발한다. 현재 배기가스의 NO<sub>x</sub> 저감 방법으로 가장 널리 채택되고 있는 기술은 선택적 촉매 환원 공정 (selective catalytic reduction, SCR)으로 알려져 있다. SCR 공정은 암모니아 (NH<sub>3</sub>)나 탄화수소를 환원제로 사용하여 촉매 상에서 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 방법이다.<sup>1-5)</sup> 일반적으로 SCR 공정은 반응온도 250~450℃ 범위에서 높은 NO<sub>x</sub> 저감효율을 나타내고 있으나, 배기가스 온도가 이 보다 낮을 경우

NO<sub>x</sub> 저감 효율이 저하되는 문제점이 있다.

실제 배기가스의 NO<sub>x</sub>는 대부분 NO이며 NO<sub>2</sub> 함량은 매우 작다. 배기가스의 온도가 충분히 높지 않은 경우에는 배기가스에 포함되어 있는 NO의 일부를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 NO<sub>x</sub> 제거율을 증가시킬 수 있는 방법이 있다. 최근 많은 연구자들에 의해 입증되었듯이 NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물의 촉매 환원은 NO가 주성분인 경우보다 더 빠르다.<sup>2,6)</sup> 문헌에 보고되어 있는 저온 플라즈마·촉매 복합공정은 이런 원리를 이용한 NO<sub>x</sub> 제거율 향상 방법으로 펄스 코로나 방전 (pulsed corona discharge)이나 유전체 장벽 방전 (dielectric barrier discharge, DBD)이 저온 플라즈마 기술로 사용되고 있다.<sup>6-12)</sup> 저온 플라즈마·촉매 복합공정에서는 배기가스가 저온 플라즈마 반응기를 거치면서 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되고, 이때 생성된 NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물은 촉매에서 빠르게 N<sub>2</sub>로 환원된다. 저온 플라즈마 반응기에서의 NO 산화반응은 상

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: smokie@cheju.ac.kr  
Tel: 064-754-3682

Fax: 064-755-3670

은 근처에서는 비교적 쉽게 일어나나, 배기가스 온도가 증가할수록 산화반응 속도가 크게 떨어져 효과적인 NO 산화 반응을 위해서는 에틸렌과 같은 탄화수소 첨가제가 필요한 것으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 탄화수소는 저온 플라즈마 반응기에서 여러 과정을 거쳐 포름알데히드, 일산화탄소 등의 유해 부산물을 생성시키기도 하는데, 이러한 유해부산물 배출 문제는 저온 플라즈마-촉매 복합공정의 문제점으로 지적되고 있다.<sup>12)</sup>

NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있는 또 다른 방법은 오존 발생장치를 사용하는 것이다. 일반적으로 오존은 유전체 장벽 방전에 의해 발생된다.<sup>13)</sup> 오존이 NO→NO<sub>2</sub> 산화반응에 사용되었을 때 에틸렌이나 프로필렌과 같은 탄화수소 반응첨가제가 필요하지 않으며, 탄화수소에서 발생될 수 있는 유해 부산물인 일산화탄소나 포름알데히드 생성이 근원적으로 방지될 수 있다. 그밖에 오존에 의한 NO 산화가 저온 플라즈마에 의한 산화반응보다 더 빠르는데, 그 이유는 오존을 사용하는 경우 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화될 뿐 생성된 NO<sub>2</sub>가 NO로 환원되는 반응이 일어나지 않기 때문이다. 반면 저온 플라즈마를 사용하는 경우에는 생성된 NO<sub>2</sub>가 플라즈마 방전 중에 NO로 환원되기도 하여 NO 산화반응 속도를 감소시키는 효과가 있다.

본 연구에서는 저온 플라즈마를 NO 산화반응에 직접적으로 이용하는 대신, 저온 플라즈마를 이용하여 오존을 발생시키고, 생성된 오존을 배기가스에 주입하는 방식으로 SCR 공정의 성능을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 살펴본다. 본 연구에 사용된 오존발생기는 저온 플라즈마 발생기술의 한 형태인 유전체 장벽 방전 반응기였고, 촉매는 상업적으로 이용 가능한 허니컴형 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

Fig. 1은 오존발생기, 배기가스와 오존을 혼합하기 위한 오존화실, 그리고 촉매반응기로 구성된 실험장치의 개략도를 나타낸다. 부피가 245 cm<sup>3</sup>인 실린더 형 유리관이 오존화실로 사용되었다. 오존화실에서 1차 처리된 배기가스는 상용 허니컴형 촉매 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 평방 인치당 20 채널 (20 CPSI, channels per square inches), 길보기 촉매 부피: 30 cm<sup>3</sup>)가 놓여진 촉매 반응기로 유입되었다. 본 연구에 사용된 촉매의 바나듐과 텅스텐의 함량은 각각 1.6과 7.3 wt.%였으며, 촉매의 BET 표면적은 60 m<sup>2</sup>/g였다. 반응온도를 원하는 조건으로 조절하기 위하여 오존화실과 촉매반응기는 오븐내에 설치되었다.

오존발생기로 사용된 유전체 장벽 방전 반응기 (DBD 반응기)는 Fig. 2에 나타낸 그림과 같다. DBD 반응기는 유리관 (내경 : 16 mm, 외경 : 20 mm), 1/4 인치 (6.35 mm) 스테인레스 스틸 봉, 그리고 유리관과 스테인레스 스틸 봉 사이에 충전된 4 mm 유리구슬 (Sigmund Lindner, Ger-

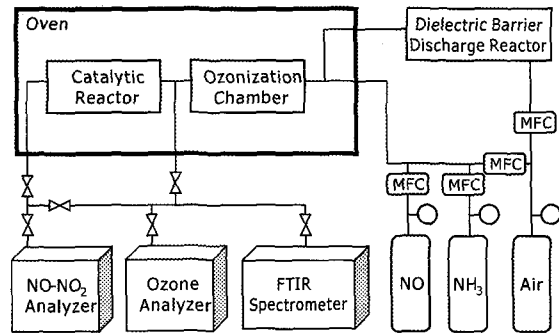


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

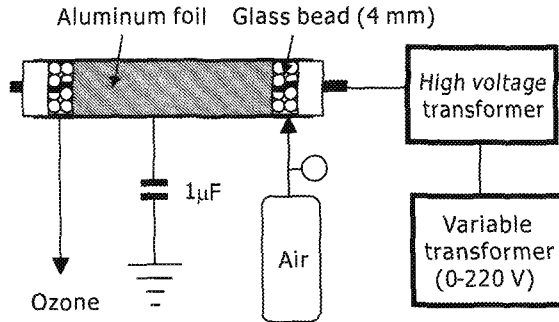


Fig. 2. Schematic representation of the ozone generator using dielectric barrier discharge.

many)로 구성되었다. 유리관의 바깥쪽 표면은 알루미늄 포일로 감싸져 있으며 접지되었고, 교류 (AC) 고전압은 스테인레스 스틸 봉에 인가되었다. 스테인레스 스틸 봉은 방전극으로 작용하며 유리관과 유리구슬은 유전체의 역할을 한다. 방전영역에 해당하는 알루미늄 포일로 감싸져 있는 DBD 반응기의 길이는 190 mm였다. 오존발생기에 연결된 캐패시터 (1.0 μF)는 오존발생에 소모된 방전전력을 측정하기 위한 것이다. 발생하는 오존의 농도를 변화시키기 위하여 DBD 반응기에 인가되는 교류 고전압 (60 Hz)을 12~17 kV (피크치) 범위로 가변 시켰다. 오존발생기는 실온에서 가동되었다.

### 2.2. 실험방법

본 연구에 사용된 모사 배기가스의 주요 성분은 공기였으며, 오존발생기의 산소공급원으로도 공기를 사용하였다. 공기의 유량은 질량유량조절기 (MFC Model 1179A, MKS Instruments, Inc.)에 의해 조절되었다. NO (5.0%(v/v) 질소밸런스)와 NH<sub>3</sub> (5.0%(v/v), 질소밸런스)의 유량도 질량유량조절기에 의해 조절되었으며, NO와 NH<sub>3</sub>를 유입되는 공기와 혼합시켰다. 모사 배기가스 제조를 위해 공기와 NO를 혼합시켰을 때 약 4% 가량의 NO가 산소의 존재로 인해 NO<sub>2</sub>로 산화되었다. 오존화실 입구의 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) 농도는 300 ppm이었으며, 200~500 ppm 범위로 가변되었다. 위에서 암모니아는 질소산화물의 촉매 환원을 위해 공급한 것이며, 초기 NO<sub>x</sub> 농도 대 암모니아의 주입비는 1.0으로 하였다. 위와 같은 방법으로 제조한 모사 배기가스의 총 유

량은 상온 기준으로 5 L/min였으며, 유량을 5~15 L/min 범위로 가변하며 유량에 따른 영향을 살펴보았다. 배기가스의 유량이 5 L/min인 경우는 오존화실에서 모사 배기가스 체류시간이 약 3초였다. 오존화실에서 NO 산화반응 실험과 NO<sub>x</sub>의 촉매환원 실험은 90~230℃ 범위의 온도에서 수행되었다.

반응 전후의 NO 및 NO<sub>2</sub> 농도는 배기가스분석기 (Green-Line MK2-9.007, Eurotron)와 푸리에 변환 적외선분광기 (FTIR)를 이용하여 분석하였다. 오존 농도 측정에는 휴대용 기체 분석기 (Porta Sens II, Analytical Technology, Inc.)가 사용되었다.

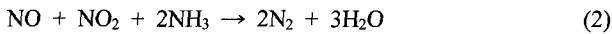
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 오존주입의 영향

대부분의 배기가스에서 NO<sub>x</sub>의 주성분은 NO이며, NO는 산소 존재하에서 다음과 같이 질소와 물로 환원된다.



반응 (1)은 일반적인 SCR 공정에서 일어나는 반응이다. 배기가스에 오존을 주입하면 NO의 일부가 산화되어 NO<sub>2</sub>가 되며, NO와 NO<sub>2</sub>가 공존할 때 다음과 같은 환원 반응이 동시에 일어난다.



반응 (2)는 반응 (1)보다 훨씬 빠르게 일어나므로<sup>2)</sup> NO와 NO<sub>2</sub> 비율을 인위적으로 조작하여 NO<sub>x</sub> 제거율을 증가시킬 수 있다. 오존 주입량과 NO<sub>2</sub> 생성량 사이의 관계는 앞선 연구에 상세히 기술되어 있다.<sup>14)</sup> 한 예로 Fig. 3은 반응온도 170℃에서 얻어진 촉매 반응기 후단의 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도 거동을 나타낸다. 촉매 반응기에 모사 배기가스를 유입시켰을 때 그림과 같이 일정 시간 경과 후 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 정상상태에 도달하였다. 이때 암모니아를 주입하게 되면 시간에 따라 NO 농도가 점차 감소하였고 NO<sub>2</sub> 농도는 거의 0으로 떨어졌다. 이 조건에서 NO와 NO<sub>2</sub>의 정상상태 농도는 각각 98 ppm과 0 ppm이었으며, 이는 NO<sub>x</sub> 제거 효율 67%에 해당한다. 배기가스에 오존을 주입하여 촉매반응기 입구의 NO<sub>2</sub> 함량을 50%로 증가시켰을 때 (NO:NO<sub>2</sub> = 1:1), NO 농도는 더욱 감소되었고 NO<sub>2</sub> 농도는 조금 증가하였다. 이 때 얻어진 정상 상태의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 약 86%였다. 반면에 NO<sub>2</sub> 함량이 75%로 NO 함량보다 훨씬 높았을 때 (NO:NO<sub>2</sub> = 1:3), NO<sub>x</sub> 제거효율이 오히려 68%로 떨어졌다. Fig. 3의 결과는 효과적인 NO<sub>x</sub> 제거반응을 위해 NO와 NO<sub>2</sub> 함량이 같아야 하며, NO를 과다하게 NO<sub>2</sub>로 산화시키면 오히려 NO<sub>x</sub> 제거에 불리하다는 것을 나타내고 있다.

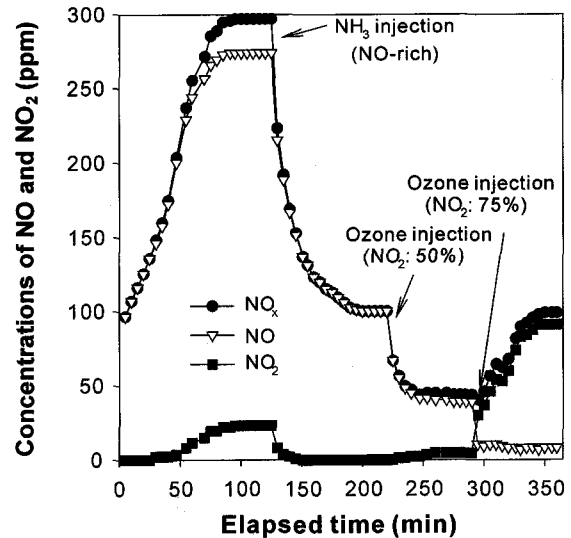


Fig. 3. Concentration variations of NO and NO<sub>2</sub> at the outlet of the catalytic reactor (initial NO<sub>x</sub> : 300 ppm; NH<sub>3</sub> : 300 ppm ; flow rate : 5 L/min; temperature: 170℃).

#### 3.2. 반응온도 및 NO<sub>2</sub> 함량이 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 반응온도의 영향이 Fig. 4에 주어져 있다. 이 그림에는 배기가스가 오존으로 처리되었을 때와 처리되지 않았을 때의 결과가 반응온도의 함수로 비교되어 있다. 그림에서 보는 바와 같이 오존을 주입하지 않았을 때는 NO<sub>x</sub>의 주성분이 NO이며, 이 경우에는 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 반응온도의 영향이 매우 컸다. 오존이 배기가스에 첨가되지 않았을 때는 반응 (1)이 주요 NO<sub>x</sub> 제거 경로이다. 이 반응은 큰 활성화 에너지로 인해 온도의존성이 매우 높다.<sup>6)</sup> 결과적으로 반응온도의 감소는 NO<sub>x</sub> 제거효율을 크게 감소시킨다. 이에 반해 배기가스에 오존을 주입하여 NO<sub>2</sub> 함량을 50%로 증가시켰을 때는 (NO:NO<sub>2</sub> = 1:1) NO<sub>x</sub> 제거효율의 온도의존성이 훨씬 작아졌다. 위에 언급한 바와 같이 배기가스가 NO<sub>2</sub>를 포함하고 있으면 반응 (1) 뿐만 아니라 반응 (2)가 빠르게 일어나게 된다. Fig. 4에서 NO<sub>2</sub> 함량이 50%였을 때 NO<sub>x</sub> 제거효율이 작은 온도의존성을 갖는다는 것은 반응 (2)의 활성화 에너지가 반응 (1)의 활성화 에너지보다 더 작다는 것을 의미한다. 문헌에 따르면,<sup>6)</sup> 반응 (1)과 반응 (2)의 활성화 에너지가 각각 73.5와 25.2 kJ/mol이다. 따라서 SCR 공정에 미치는 반응 (2)의 기여정도는 온도가 감소함에 따라 더욱 커지게 되며, 이는 배기가스에 오존을 주입했을 때 NO<sub>x</sub> 제거효율이 온도에 덜 민감해지는 결과가 된다. 결론적으로 반응온도가 낮을 때는 배기가스에 오존을 주입하여 SCR 공정의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 그림에서 보는 바와 같이 230℃ 정도의 높은 온도에서는 이러한 NO<sub>x</sub> 제거효율 향상효과가 거의 사라졌다. 한편, 오존 주입량을 더 증가시켜 NO<sub>2</sub> 함량을 75%로 높였을 때는 (NO:NO<sub>2</sub> = 1:3) 90~230℃ 범위에서의 NO<sub>x</sub> 제거효율이 온도에 대해 큰 변화

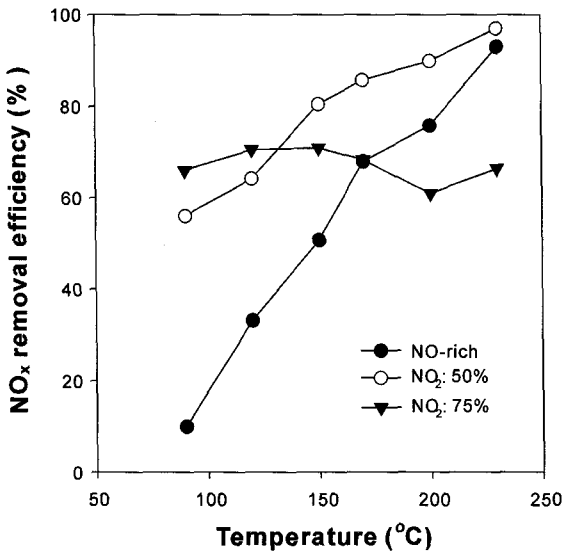


Fig. 4. Effect of temperature and NO<sub>2</sub> content on the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> (initial NO<sub>x</sub> : 300 ppm; NH<sub>3</sub> : 300 ppm; flow rate: 5 L/min).

를 보이지 않았다. 이 결과는 NO<sub>2</sub> 제거 반응의 활성화 에너지가 4.2 kJ/mol로 매우 작기 때문이다.<sup>6)</sup> NO<sub>2</sub> 함량이 75%로 매우 높을 때는 170°C 이상의 온도에서 얻어진 NO<sub>x</sub> 제거효율이 NO가 주성분인 경우보다 더 낮았는데, 이는 잘 알려진 바와 같이 NO<sub>2</sub>의 촉매 환원속도가 느리기 때문이다.<sup>2)</sup> 그러나 반응온도가 내려가더라도 제거효율이 크게 변화하지 않아 170°C 이하에서는 오히려 NO가 주성분인 경우보다 더 높은 제거효율을 나타냈다. Fig. 4의 결과를 종합해보면 오존생성을 위한 전력소모량 및 NO<sub>x</sub> 제거효율 측면에서 NO<sub>2</sub> 함량을 50% 내외로 유지하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있다.

### 3.3. 유량변화가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

Fig. 5는 유량변화에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 모사 배기가스의 유량은 상온 기준으로 5~15 L/min 범위로 변화시켰으며 반응 온도는 170°C로 고정하였다. 이때 NO<sub>x</sub>는 300 ppm, 암모니아도 300 ppm으로 일정하게 주입하며 유량 변화에 따른 영향을 살펴보았다. 5, 10, 15 L/min의 유량을 공간속도로 환산하면 각각 10,000, 20,000, 30,000 hr<sup>-1</sup>이다. 유량이 5 L/min이고 NO<sub>2</sub> 함량이 50%였을 때, 약 90%의 NO<sub>x</sub> 제거율이 얻어졌다. 그러나 공간속도가 클수록 (유량이 증가할수록) 촉매반응기에서의 체류시간이 감소하여 NO<sub>x</sub> 제거효율이 저하되었다. 실험조건인 모든 공간속도에서 NO<sub>x</sub> 제거효율은 NO와 NO<sub>2</sub>가 같은 비율인 경우가 NO가 주성분인 경우보다 더 높은 값을 보여주었다. 적정 유량은 원하는 제거효율에 따라 다를 것이다. 만일 NO<sub>x</sub>를 50%만 제거하고자 한다면 10~15 L/min의 유량을 사용해도 되지만, 80% 이상의 제거효율을 얻기 위해서는 유량을 5 L/min 이내로 제한해야 한다.

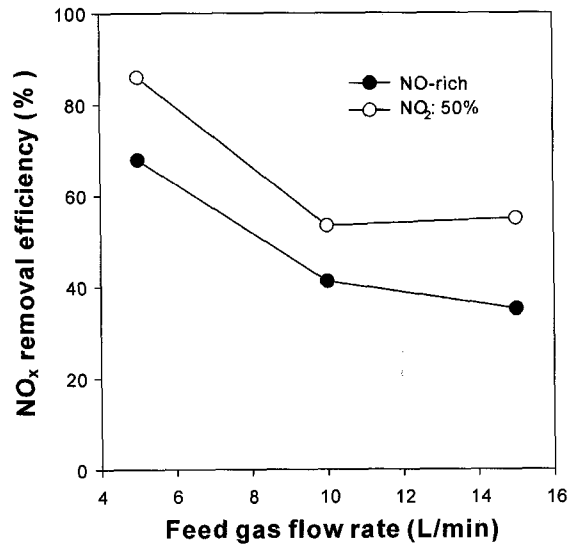


Fig. 5. Effect of feed gas flow rate on the NO<sub>x</sub> removal efficiency (initial NO<sub>x</sub> : 300 ppm; NH<sub>3</sub> : 300 ppm; temperature : 170°C).

### 3.4. 초기 농도가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

Fig. 6은 NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 초기농도의 영향을 나타낸 것이다. 초기 NO<sub>x</sub> 농도는 200, 300, 400, 500 ppm으로 변화시켰고, 이에 따라 암모니아의 농도도 함께 변화시켜 NO<sub>x</sub>와 암모니아의 비율을 1.0으로 고정하였다. 이 실험에서 반응온도와 배기가스 유량은 각각 170°C와 5 L/min였다. 그림에서 알 수 있듯이 NO만 존재할 때의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 초기 농도에 관계없이 거의 일정하였다. 또한, 배기가스를 오존으로 처리하여 NO<sub>2</sub> 함량을 50%로 증가시킨 경우에도 NO<sub>x</sub> 제거효율과 초기농도의 관련성이 거의 관찰되지 않았다. NO만 존재할 때의 주요 NO<sub>x</sub> 제거 경로는 반응 (1)이며, 이 반응은 NO 농도에 대해 1차 반응이

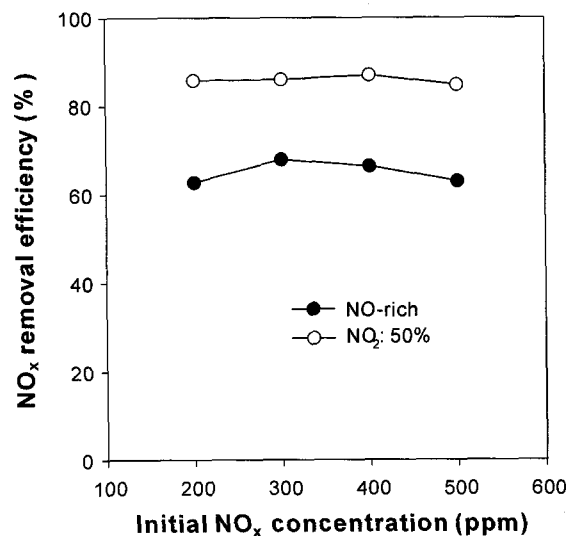


Fig. 6. NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of initial NO<sub>x</sub> concentration (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 1.0; flow rate : 5 L/min; temperature: 170°C).

다. 1차 반응의 경우에는 제거효율이 초기 농도와 무관하다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 그러나 NO와 NO<sub>2</sub>가 공존할 경우 제거효율이 초기농도와 관련이 없다는 것은 쉽게 설명하기가 어려워 보다 상세하게 반응 기구를 살펴보아야 한다. NO와 NO<sub>2</sub>가 배기가스에 공존하는 경우 우선 NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되는 반응이 일어나며, 흡착된 NO<sub>2</sub>는 기상의 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성한다.<sup>15)</sup> 촉매에 고정되어 있는 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 촉매 표면에 흡착된 NH<sub>3</sub>와 반응하여 질소와 물로 환원된다. Luck와 Roiron<sup>15)</sup>에 따르면 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 생성반응 및 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 암모니아 사이의 반응은 매우 빠르게 일어나는데 반해 NO<sub>2</sub>의 흡착 반응은 매우 느리게 일어난다. 속도결정 단계인 NO<sub>2</sub> 흡착 반응은 농도 관점에서 1차 반응이므로 NO와 NO<sub>2</sub>가 공존하는 경우에도 NO<sub>x</sub> 제거효율이 초기농도와 무관했던 것으로 판단된다.

**3.5. 암모니아 주입비가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향**

질소산화물의 환원제인 암모니아 주입량에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율 변화가 Fig. 7에 도시되어 있다. 반응기 입구의 NO<sub>x</sub> 농도는 300 ppm, 모사 배기가스 유량은 5 L/min, 반응온도는 170°C로 고정하였고, 암모니아 주입 농도를 150~300 ppm 범위로 변화시키며 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향을 평가하였다. 암모니아 주입량을 변화시켰을 경우에도 앞의 결과들과 마찬가지로 NO<sub>2</sub> 함량이 50%일 때, 즉 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율이 같을 때 가장 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. NO와 NO<sub>2</sub>가 같은 비율로 존재할 때, 암모니아 주입비 (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>)를 0.5~1.0 범위로 변화시키면 NO<sub>x</sub> 제거효율이 55%에서 88%로 증가되었다. 또한, 다른 NO/NO<sub>2</sub> 비율에서도 암모니아 주입량을 증가시키면 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하게 되었다. 이와 같이 모든 NO/NO<sub>2</sub> 비율에서 NH<sub>3</sub> 주입량을 증가시키면 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하는 경향을 보이는 것은 환원제와 NO<sub>x</sub>가 만나 반응할 확률이 높았기 때문이다.

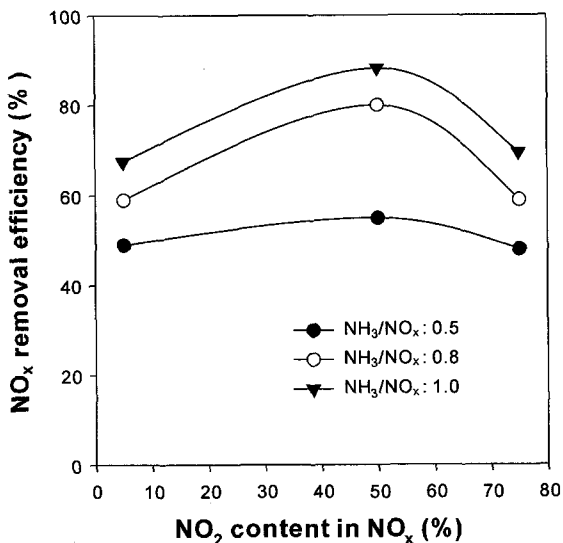


Fig. 7. NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of ammonia concentration (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).

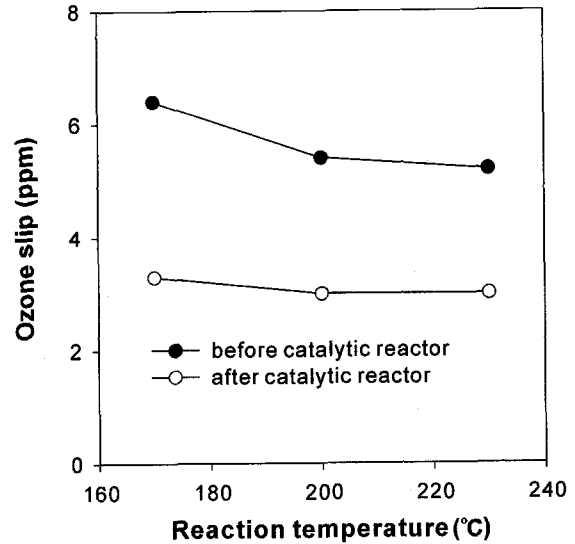


Fig. 8. Emission of unreacted ozone as a function of reaction temperature (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; NH<sub>3</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min).

**3.6. 부산물 발생**

Fig. 8은 배기가스에 오존을 주입하여 NO<sub>2</sub> 함량을 50%로 증가시켰을 때 오존화실 후단과 촉매반응기 후단에서 측정된 미반응 오존의 농도를 나타낸다. 오존화실 출구의 미반응 오존 농도는 온도에 따라 조금 다르나 대략 6 ppm 근처였다. 오존화실 출구에서 미반응 오존이 검출된 것은 오존화실에서 배기가스와 오존이 완전하게 혼합되지 않았기 때문으로 판단된다. 배기가스가 촉매 반응기를 통과하였을 때는 오존의 농도가 4 ppm 이하로 더 낮아졌는데, 이와 같이 오존농도가 촉매 반응기를 통과하며 더욱 감소된 것은 촉매 반응기가 오존의 열분해를 위한 공간을 제공하였기 때문으로 해석된다.

배기가스에 오존을 주입하게 되면 원하지 않는 산화반응을 통해 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성될 수 있다. NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 생성 여부를 알아보기 위하여 출구 배기가스의 FTIR 스펙트럼을 살펴본 결과 오존화실 출구와 촉매반응기 출구 모두에서 NO<sub>3</sub> (1,275 cm<sup>-1</sup>)나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,700 cm<sup>-1</sup>)가 관찰되지 않았고, 수학적 모델을 이용한 이론적 예측 결과에서도<sup>14)</sup> 오존을 NO<sub>x</sub> 초기 농도 이하로 주입했을 때 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되지 않음을 알 수 있었다.

배기가스에 NO<sub>2</sub>가 존재하면 암모니아와 반응하여 질산암모늄이 생성될 가능성이 있다. 촉매반응기에서의 질산암모늄 생성 및 퇴적은 촉매 비활성화의 원인이 되므로 주사전자현미경 (scanning electron microscope)을 이용하여 반응 후 촉매의 표면을 살펴보았다. 이 실험을 위해 초기 NO<sub>x</sub> 농도 300 ppm, 암모니아 농도 300 ppm, 배기가스 유량 5 L/min의 조건에서 2시간 동안 NO<sub>x</sub> 제거 반응을 시켰다. 반응 후 촉매를 꺼내어 촉매의 일부를 떼어 낸 다음 주사전자현미경으로 촉매표면을 관찰하였는데, 관찰 배율은 500~3,000배였다. 오존을 주입하여 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율을 1:3

으로 했을 경우 (NO<sub>2</sub> 함량: 75%), 150℃ 이하의 온도에서 질산암모늄 생성이 관찰되었으나 170℃ 이상에서는 관찰되지 않았다. 반응온도가 170℃ 이상이었을 때 질산암모늄이 생성되지 않은 이유는 질산암모늄의 분해 온도 (210℃)에 근접한 온도에서 질산암모늄 생성반응이 일어나기 어려웠기 때문으로 판단된다. 반면에, NO와 NO<sub>2</sub>의 비율이 1 : 1이었을 때는 (NO<sub>2</sub> 함량: 50%) 90℃의 낮은 온도에서조차도 질산암모늄이 생성되지 않았다. 이 결과는 NO와 NO<sub>2</sub>가 같은 비율로 존재하는 조건에서 반응 (2)에 의해 질산암모늄 생성의 원인이 되는 NO<sub>2</sub>가 빠르게 소모되므로 질산암모늄 생성이 방지될 수 있었기 때문으로 해석된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온에서 축매공정의 질소산화물 제거효율을 향상시키기 위하여 오존발생기에서 발생된 오존을 배기가스에 주입하였다. 오존을 배기가스에 주입하면 NO의 일부가 NO<sub>2</sub>로 산화되며, NO/NO<sub>2</sub> 혼합물이 축매반응기에 유입된다. 이와 같은 방식으로 배기가스가 전처리되었을 때, 질소산화물의 축매환원 효율이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 배기가스에 오존을 주입하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켰을 때, NO와 NO<sub>2</sub>가 같은 비율로 존재하는 조건에서 가장 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율이 얻어졌으며, 이 조건에서 질소산화물 제거효율의 온도의존성이 NO가 주성분인 경우보다 훨씬 작았다. 그러나 NO를 과도하게 산화시키면 오히려 NO<sub>x</sub> 제거효율이 감소되므로 오존의 과잉주입은 피해야 한다. 질소산화물의 제거효율은 초기 농도에 따라 크게 변화되지 않아 넓은 농도 범위의 배기가스를 처리할 수 있었다. NO<sub>2</sub>가 과잉으로 존재하는 경우에는 질산암모늄 생성을 방지하기 위해 반응온도를 170℃ 이상으로 유지해야 하나, NO와 NO<sub>2</sub>가 같은 비율로 존재하는 경우에는 90℃의 낮은 온도에서도 질산암모늄 생성이 관찰되지 않았다. 배기가스에 질소산화물 초기농도이하로 오존을 주입했을 때 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 부산물이 관찰되지 않았다. 본 연구의 오존주입 방법은 저온에서 축매공정의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 기술로 발전될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2004-041-D00183).

#### 참고문헌

1. Pârvolescu, V. I., Grange, P., and Delmon, B., "Catalytic removal of NO," *Catal. Today*, **46**, 233~316 (1998).
2. Koebel, M., Elsener, M., and Madia, G., "Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with

- NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 52~59(2001).
3. Madia, G., Koebel, M., Elsener, M., and Wokaun, A., "Side reactions in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with various NO<sub>2</sub> fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4008~4015(2002).
4. Blanco, J., Avila, P., Suárez, S., Yates, M., Martin, J. A., Marzo, L., and Knapp, C., "CuO/NiO monolithic catalysts for NO<sub>x</sub> removal from nitric acid plant flue gas," *Chem. Eng. J.*, **97**, 1~9(2004).
5. Baik, J. H., Yim, S. D., Nam, I.-S., Mok, Y. S., Lee, J.-H., Cho, B. K., and Oh, S. H., "Control of NO<sub>x</sub> emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea," *Topics in Catal.*, **30/31**, 37~41 (2004).
6. Bröer, S. and Hammer, T., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst," *Appl. Catal., B.: Environ.*, **28**, 101~111(2000).
7. Khacef, A., Cormier, J. M., and Pouvesle, J. M., "NO<sub>x</sub> remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 1491~1498(2002).
8. Tonkyn, R. G., Barlow, S. E., and Hoard, J. W., "Reduction of NO<sub>x</sub> in synthetic diesel exhaust via plasma-catalysis treatment," *Appl. Catal., B.: Environ.*, **40**, 207~217(2003).
9. Kwak, J. H., Szanyi, J., and Peden, C. H. F., "Non-thermal plasma-assisted NO<sub>x</sub> reduction over alkali and alkaline earth ion exchanged Y. FAU zeolites," *Catal. Today*, **89**, 135~141(2004).
10. Yoon, S., Panov, A. G., Tonkyn, R. G., Ebeling, A. C., Barlow, S. E., and Balmer, M. L., "An examination of the role of plasma treatment for lean NO<sub>x</sub> reduction over sodium zeolite Y and gamma alumina part 1, plasma assisted NO<sub>x</sub> reduction over NaY and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Catal. Today*, **72**, 243~250(2002).
11. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T., and Shimizu, K., "Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst," *J. Electrostatics*, **42**, 151~157(1997).
12. Mok, Y. S., Dors, M., and Mizeraczyk, J., "Effect of reaction temperature on NO<sub>x</sub> removal and formation of ammonium nitrate in non-thermal plasma process combined with selective catalytic reduction," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **32**(2), 799~807(2004).
13. Kogelschatz, U., "Dielectric barrier discharges: Their history, discharge Physics, and industrial applications," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **23**, 1~46(2003).

14. Mok, Y. S., "Oxidation of NO to NO<sub>2</sub> using the ozonization method for the improvement of selective catalytic reduction," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37**, 1337~1344(2004).
15. Luck, F. and Roiron, J., "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> emitted by nitric acid plants," *Catal. Today*, **4**, 205~218(1989).